

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-87161

⑬ Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)3月28日

G 03 G 9/097

7265-2H

G 03 G 9/08

3 5 1

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全15頁)

⑮ 発明の名称 静電荷現像用トナー

⑯ 特 願 昭63-239428

⑰ 出 願 昭63(1988)9月22日

⑱ 発 明 者 安 野 政 裕 大阪府大阪市東区安土町2丁目30番地 大阪国際ビル ミ  
ノルタカメラ株式会社内

⑲ 発 明 者 植 田 秀 昭 大阪府大阪市東区安土町2丁目30番地 大阪国際ビル ミ  
ノルタカメラ株式会社内

⑳ 出 願 人 ミノルタカメラ株式会 大阪府大阪市東区安土町2丁目30番地 大阪国際ビル  
社

㉑ 代 理 人 弁理士 青 山 葆 外1名

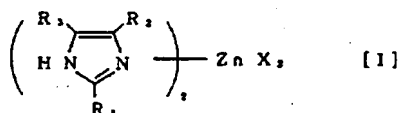
#### 明 細 書

##### 1. 発明の名称

静電荷現像用トナー

##### 2. 特許請求の範囲

###### 1. 下記一般式[1]:



[式中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は、水素原子、アルキル基、アラルキル基またはアリール基を表わし、それぞれ同一であっても異なってもよく、Xはハロゲン原子、水酸基または1価のイオン残基を表わす。]

で表わされるイミダゾール亜鉛錯体を含有することを特徴とする静電荷現像用トナー。

##### 3. 発明の詳細な説明

###### 産業上の利用分野

本発明は、電子写真、静電記録および静電印刷等における静電荷像を現像するための新規なトナー、さらに詳しくは正帯電性に優れたトナーに関

する。

###### 従来技術およびその課題

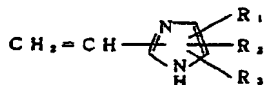
静電潜像の現像は、種々な方式で感光体上に形成された正または負の電荷を有する静電潜像に対し、負または正に摩擦帯電されたトナーを静電的に吸着させることにより行なわれ、次いで転写紙上にトナー画像を転写し、定着させることにより現像画像の定着が行なわれる。このトナーは、カブリ等のない鮮明な現像画像を得るために適正な帯電量を有することがまず要求される。更に、帯電量に経時変化がなく、環境変化、例えば温度変化等により、著しい帯電量の減衰や固化等の変化を生じないことも要求されている。これは帯電量が最初に設定された値から減衰して小さくなると、トナー飛散が多くなり地肌カブリや白紙部分へのトナー飛散、また現像装置周辺にトナー汚れが生ずる等の問題が発生するからである。

上記要求に応えるため、トナー製造に際し通常荷電制御剤が添加されるが、近年カラー化が進み、色再現性に優れた白色あるいは淡黄色の荷電制御

剤が要求される。

負の電荷を付与する負荷電制御剤には無色、白色または薄い黄色のものが市販され、効果も高く、これらの制御剤を用いることは特に実用上制限はない。ところが正の電荷を付与する正荷電制御剤、特にカラートナーに使用可能なものは、有色のニグロシン系染料、白色の四級アンモニウム塩あるいはイミダゾール系化合物(特開昭62-287262号公報、特開昭61-259265号公報あるいは特開昭59-187350号公報等)が知られているがその種類は非常に少ない。

ニグロシン系染料は、純粋な一種類の化合物からなるのではなく、数種類の化合物の混合物でその正確な組成等は不明で、常に同程度の機能を期待できず問題である。またニグロシン系染料は複写速度が中低速である複写機に用いられるトナーに対しては安定した荷電を付与することに有効に機能するが、さらに低融点、低粘度の樹脂で構成される高速複写機用のトナーにそのまま適用しても上記機能を得ることはできない。カラートナー



で表わされるビニルイミダゾール類(特開昭59-187350号公報)等が知られている。

本願が開示しようとする荷電制御剤もイミダゾール系の化合物であるが、上記化合物とは全く異なる。

#### 発明が解決しようとする課題

上記のごとく正の電荷を付与する正荷電制御剤は、その数も少なく、特にカラートナーに適した無色あるいは白色のものが望まれている。

本発明は上記事情に鑑みなされたものであって、荷電の立ち上がり、安定性および耐環境性に優れた正荷電性トナーを提供することを目的とする。

本発明の別の目的は色再現性に優れ、透光性にも優れた正荷電性トナーを提供することを目的とする。

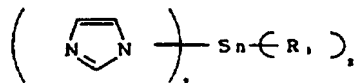
#### 課題を解決するための手段

本発明は下記一般式[I]：

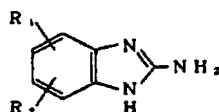
に関しても、ニグロシン系染料は有色であるため適用することに問題がある。

四級アンモニウム塩は荷電性能の耐環境安定性が不安定であり、粒径が大きかつ定着時に溶けず、さらに匂いがある等の問題がある。また4級アンモニウム塩はニグロシン染料と同様に荷電性能において不十分である。

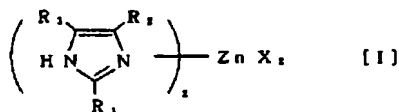
イミダゾール系化合物としては下記式：



で表されるジオルガノスズビスイミダゾール(特開昭62-287262号公報)、下記式：



で表わされる2-アミノベンゾイミダゾール類(特開昭61-217055号公報)、下記式：



[式中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は、水素原子、アルキル基、アラルキル基またはアリール基を表わし、それぞれ同一であっても異なってもよく、Xはハロゲン原子、水酸基または1価のイオン残基を表わす]

で表わされるイミダゾール亜鉛錯体を含有することを特徴とする静電荷現像用トナーに関する。

一般式[I]中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>またはR<sub>3</sub>は水素原子、C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>のアルキル基(枝分れしていてもよい)、ベンジルまたはフェネチル等のアラルキル、またはフェニル基等のアリール基であり、同一であっても異なってもよい。

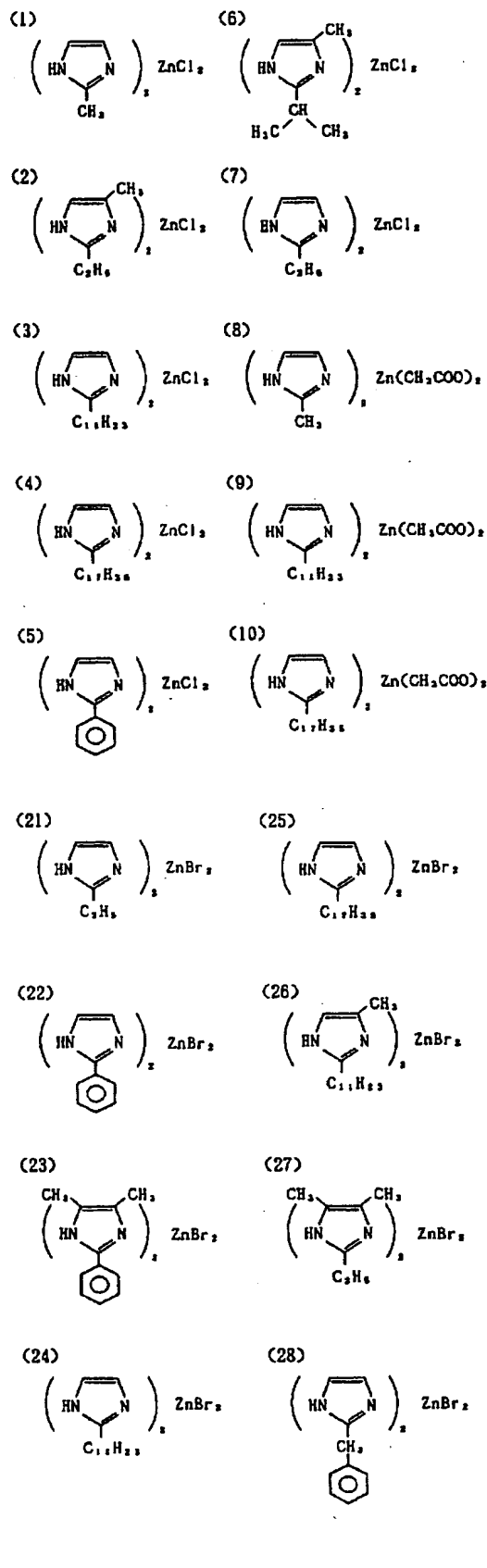
Xは、ハロゲン原子、硝酸あるいは酢酸等の1価のイオン残基、または水酸基を表わす。

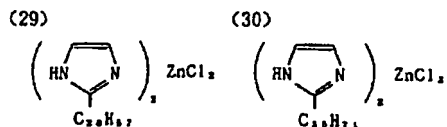
係る本発明のイミダゾール亜鉛錯体は、トナーの荷電制御剤として有用であり、特にプラス帯電性トナーの荷電制御剤として用いられる。

一般式[1]で表わされるイミダゾール亜鉛錯体はイミダゾール化合物と亜鉛化合物をメタノール、エタノール等のアルコール溶剤やベンゼン、トルエン等の芳香族溶剤に溶解させ、還流温度下3～20時間反応させることにより白色粉末として合成することができる。

本発明の一般式[1]で表わされる亜鉛錯体としては以下のようなものがあるがこれに限定されるものではない。

(以下、余白)





一般式〔I〕で表わされるイミダゾール亜鉛錯体荷電制御剤は、公知のトナー、例えば粉砕法トナー、懸濁重合トナー、カプセルトナー等に適用できる。一般式〔I〕で表わされるイミダゾール亜鉛錯体は、係るトナーの内部に含ませてもよいし、トナー表面に付着固定してもよい。

内部に含ませる場合、着色剤等の添加剤に加え、さらに本発明のイミダゾール化合物金属錯体荷電制御剤を添加して、粉砕法トナー、懸濁重合トナー、カプセルトナー等を通常の方法で調製すればよい。カプセルトナーの場合は、外殻層に該荷電制御剤を含有するように調製することが望ましい。

また、荷電制御剤を外殻層の表面部に付着させる態様においては、ファンデルワールス力および静電気力の作用により上記したトナー表面に付着させた後、機械的衝撃力などにより固定化せられ

0.5～2重量部、さらに好ましくは0.1～1重量部用いる。0.001重量部より少ないとトナー粒子表面部に存在する荷電制御剤の量が少ないため帯電量が不足し、10重量部より多い場合、トナー表面への荷電制御剤の付着が不十分となり、使用時にトナー表面からの荷電制御剤の剥離が問題となる。トナー表面に荷電制御剤を付着固定する場合は、上記のように非常に少量の使用で安定した帯電量を付与することができ、かつ本発明のイミダゾール亜鉛錯体は白色であることも相俟って、帯電性能に優れかつ鮮明なカラー画像形成可能なカラートナーを提供することが可能である。

一般式〔I〕で表わされるイミダゾール亜鉛錯体はそれをトナー内部に含有させる場合は5 $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは3 $\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは1 $\mu\text{m}$ 以下の粒径で使用する。5 $\mu\text{m}$ より大きい粒径で使用すると、分散状態が不均一となり、帯電量の諸特性が不均一となる。イミダゾール亜鉛錯体をトナー表面に付着させる場合は1 $\mu\text{m}$ 以下、さら

ばよい。

このような方法において好適に用いられ得る装置としては、高速気流中衝撃法を応用したハイブリダイゼーションシステム(奈良機械製作所社製)、オングミル(ホソカワミクロン社製)、メカノミル(岡田精工社製)などがある。しかしながら、もちろんこのような方法に限定されるものではない。

一般式〔I〕で表わされるイミダゾール亜鉛錯体の含有量は、トナーの種類、トナー添加剤、結着樹脂の種類等により、またトナーの現像方式(二成分あるいは一成分)等により適宜選択すべきものであるが、粉砕法や懸濁法等でトナー内部に含有させる場合は、トナー構成樹脂100重量部に対し0.1～20重量部、好ましくは1～10重量部である。0.1重量部より少ないと所望の帯電量が得られず、20重量部より多いと帯電量が不安定になり、また定着性が低下する。

イミダゾール亜鉛錯体をトナー表面に付着固定させて使用する場合は、トナー粒子100重量部に対して0.001～10重量部、好ましくは0.

に好ましくは0.5 $\mu\text{m}$ 以下の粒径で使用する。1 $\mu\text{m}$ より大きい粒径で使用するとトナー表面へ均一に付着固定化するという面で不利となる。

本発明の荷電制御剤イミダゾール亜鉛錯体は、他の正荷電制御剤と併用してもよい。また、帯電性の安定化を図るため、負荷電制御剤をごく少量添加してもよい。このように本発明の荷電制御剤を他の荷電制御剤と併用する場合は、その合計量が前述した使用量範囲となるようにする。

正荷電制御剤としては、例えば、ニグロシンベースEX(オリエント化学工業社製)、第4級アンモニウム塩P-51(オリエント化学工業社製)、ニグロシン、ポントロンN-01(オリエント化学工業社製)、スーダグンチーフシュバルツBB(ソルベントブラック3:Color Index 26150)、フェットシュバルツHBN(C.I.No.26150)、ブリリアントスピリッツシュバルツTN(ファルベン・ファブリッケン・バイヤ社製)、ザボンシュバルツX(ファルベルケ・ヘキスト社製)、さらにアルコキシ化アミン、アルキルアミド、モリブデ

ン酸キレート顔料などが挙げられ、また、負荷電制御剤としては、例えば、オイルブラック(Color Index 26150)、オイルブラックBY(オリエント化学工業社製)、ポントロンS-22(オリエント化学工業社製)、サリチル酸金属錯体E-81(オリエント化学工業社製)、チオインジゴ系顔料、銅フタロシアニンのスルホニルアミン誘導体、スピロンブラックTRH(保土谷化学工業社製)、ポントロンS-34(オリエント化学工業社製)、ニグロシンSO(オリエント化学工業社製)、セレスシュバルツ(R)G(ファルベン・ファブリケン・バイヤ社製)、クロモーゲンシュバルツETOO(C.I.No.14645)、アゾオイルブラック(R)(ナショナル・アニリン社製)などが挙げられる。

トナーを構成する樹脂としては、通常トナーにおいて結着剤として凡用されているものであれば、特に限定されるものではなく、例えば、以下に示されるようなモノマーを重合することによって得られる。スチレン系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、

スチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン等のスチレンおよびその誘導体が挙げられ、その中でもスチレンが最も好ましい。他のビニル系モノマーとしては、例えばエチレン系、プロピレン、ブチレン、イソブチレンなどのエチレン系不飽和モノオレフィン類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、弗化ビニルなどのハロゲン化ビニル類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル、酪酸ビニルなどのビニルエステル類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニル、 $\alpha$ -クロロアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタ

オレフィン系樹脂、アミド系樹脂、カーボネート樹脂、ポリエーテル、ポリスルホン、ポリエステル系樹脂、エポキシ樹脂などのような熱可塑性樹脂、あるいは尿素樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂などのような熱硬化性樹脂並びにこれらの共重合体およびポリマーブレンドなどが用いられる。なお、本発明の静電潜像現像用トナーにおいて用いられる合成樹脂としては、例えば熱可塑性樹脂におけるように完全なポリマーの状態にあるもののみならず、熱硬化性樹脂におけるようにオリゴマーないしはプレポリマーの状態のもの、さらにポリマーに一部プレポリマー、架橋剤などを含んだものなども使用可能である。

本発明において用いられる樹脂を構成するモノマーとして具体的には以下に挙げるようなものがある。すなわちビニル系モノマーとしては、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシル

クリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルなどの $\alpha$ -メチレン脂防族モノカルボン酸エステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどのような(メタ)アクリル酸誘導体、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロピルケトンなどのビニルケトン類、*N*-ビニルピロール、*N*-ビニルカルバゾール、*N*-ビニルインドール、*N*-ビニルピロリドンなどの*N*-ビニル化合物、ビニルナフタリン類を挙げることができる。

またアミド樹脂を得るモノマーとして、カプロラクタム、さらに二塩基性酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、マレイン酸、

コハク酸、セバチン酸、チオグリコール酸などを挙げる事ができ、ジアミン類としては、エチレンジアミン、ジアミノエチルエーテル、1,4-ジアミノベンゼン、1,4-ジアミノブタンなどを挙げる事ができる。

ウレタン樹脂を得るモノマーとして、ジイソシアネート類としては、p-フェニレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネートなどを挙げる事ができ、グリコール類としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコールなどを挙げる事ができる。

尿素樹脂を得るモノマーとして、ジイソシアネート類としては、p-フェニレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネートなどを挙げる事ができ、ジアミン類としては、エチレンジアミン、ジアミノエチルエーテル、1,4-ジアミノベンゼン、1,4-ジアミノブタンなどを挙げるこ

とができる。ドキシメチル)シクロヘキサン、2,2-ビス(4-ヒドロキシプロポキシフェニル)プロパン、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA等が挙げられ、また多塩基酸成分としてはマレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、1,2,5-ベンゼントリカルボン酸などの不飽和カルボン酸類、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、コハク酸、アジピン酸、マロン酸、セバシン酸、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、1,2,5-シクロヘキサントリカルボン酸、1,2,4-ブタントリカルボン酸、1,3-ジカルボキシ-2-メチル-2-メチルカルボキシプロパン、テトラ(メチルカルボキシ)メタンなどの飽和カルボン酸類等が挙げられ、あるいはこれらの酸無水物や低級アルコールとのエステルなども用いられ得、具体的には、例えば、無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、エンドメチレン

とができる。

またエポキシ樹脂を得るモノマーとして、アミン類としては、エチルアミン、ブチルアミン、エチレンジアミン、1,4-ジアミノベンゼン、1,4-ジアミノブタン、モノエタノールアミンなどを挙げる事ができ、ジエポキシ類としては、ジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ハイドロキノンジグリシジルエーテルなどを挙げる事ができる。

また、ポリエステル系樹脂を得るモノマーとして、ポリオール成分としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル1,3-ヘキサジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、1,4-ビス(2-ヒ

テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、テトラプロモ無水フタル酸、ジメチルテレフタレートなどを挙げる事ができる。なお、本発明に用いられるポリエステル系樹脂は、上記したようなポリオール成分と他塩基酸成分とをそれぞれ1種ずつ組合せて重合したものに限られず、それぞれ複数種ずつ用いて重合したものであってもよく、特に多塩基酸成分としては不飽和カルボン酸と飽和カルボン酸、あるいはポリカルボン酸とポリカルボン酸無水物を組合せることが多く行なわれる。

熱可塑性樹脂にはさらに低分子量ポリオレフィン系ワックスを添加することが望ましく、その量は熱可塑性樹脂100重量部に対して1~10重量部、好ましくは2~6重量部である。これら組成物に対して本発明一般式[1]で表される化合物は、良好な正荷電性制御能を示し、実用上十分な帯電性を付与することができる。

最近、より一層高速で複写できる技術が望まれており、そのような高速現象に使用されるトナー

においてはトナーの転写紙等への短時間での定着性、定着ローラーからの分離性を向上させる必要がある。従って高速現像時に使用され、前記したステレン系モノマー、(メタ)アクリル系モノマー、(メタ)アクリレート系から合成されるホモポリマーあるいは共重合系ポリマー、または前記したポリエステル系樹脂は、その分子量として数平均分子量(Mn)、重量平均分子量(Mw)、Z平均分子量(Mz)との関係が、

$$1,000 \leq M_n \leq 7,000$$

$$40 \leq M_w / M_n \leq 70$$

$$200 \leq M_z / M_n \leq 500$$

であり、数平均分子量(Mn)についてはさらに  $2,000 \leq M_n \leq 7,000$  であるものを使用することが好ましい。

またトナー構成樹脂としては、耐塩溶性、透光性カラートナーとしての透光性、OHPシートとの接着性の観点からポリエステル樹脂が注目されているが、通常ポリエステル樹脂は、そのものの自体の特性として負帯電性を示し、正帯電性トナー

1000~20000で酸価が5以下の実質的に末端基が水酸基よりなる線状ポリエステル樹脂(A) 1モル当たり、0.3~0.95モルのジイソシアネート(B)を反応させて得られる線状ウレタン変性ポリエステル樹脂で(C)で、かつ当該樹脂(C)のガラス転移温度が40~80℃で酸価が5以下であるものを主成分とする。ジカルボン酸、ジオールおよびジイソシアネートは前述したものを使用できる。

本発明の静電潜像現像用トナーに含有される着色剤としては、以下に示すような、有機ないし無機の各種、各色の顔料、染料が使用可能である。

すなわち、黒色顔料としては、カーボンブラック、酸化銅、二酸化マンガン、アニリンブラック、活性炭などがある。

黄色顔料としては、黄鉛、亜鉛黄、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、ミネラルファストイエロー、ニッケルチタンイエロー、ネーブルスイエロー、ナフトールイエローS、バンザイエローG、バンザイエロー10G、ベンジジンイエローG、ベン

樹脂として用いることが困難である。これらのポリエステル樹脂は、透光性トナーに用いられる場合にはガラス転移温度が55~70℃、軟化点が80~150℃の線状ポリエステルを用いることが望ましい。またオイルレス定着用トナーとして用いる場合にはガラス転移温度55~80℃、軟化点80~150℃、5~20wt.%のゲル化成分が含有されているものが望ましい。しかし、本発明の一般式[I]で表わされるイミダゾール亜鉛錯体は、係るポリエステル樹脂に対しても良好な正荷電制御能を示し、実用上十分な帯電性を付与することができる。

また本発明の一般式[I]で表されるイミダゾール亜鉛錯体は、線状ポリエステル樹脂(A)にジイソシアネート(B)を反応させて得られる線状ウレタン変性ポリエステル(C)を主成分としてなる樹脂で構成されるトナーにも実用上十分良好な正荷電制御能を付与することができる。なお、ここでのいう線状ウレタン変性ポリエステルは、ジカルボン酸とジオールよりなり、数平均分子量が

ジジンエローGR、キノリンエローレーキ、パーマネントエローNCG、タートラジンレーキなどがある。

橙色顔料としては、赤色黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラズロンオレンジ、バルカンオレンジ、インダスレンブリリアントオレンジRK、ベンジジンオレンジG、インダスレンブリリアントオレンジGKなどがある。

赤色顔料としては、ベンガラ、カドミウムレッド、鉛丹、硫化水銀、カドミウム、パーマネントレッド4R、リゾールレッド、ピラズロンレッド、ウォッチングレッド、カルシウム塩、レーキレッドD、ブリリアントカーミン6B、エオシンレーキ、ロードミンレーキB、アリザリンレーキ、ブリリアントカーミン3Bなどがある。

紫色顔料としては、マンガン紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキなどがある。

青色顔料としては、紺青、コバルトブルー、ア

ルカリブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー部分塩素化物、ファーストスカイブルー、インダスレンブルーBCなどがある。

緑色顔料としては、クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンGなどがある。

白色顔料としては、亜鉛華、酸化チタン、アンチモン白、硫化亜鉛などがある。

体質顔料としては、バライト粉、炭酸バリウム、クレー、シリカ、ホワイトカーボン、タルク、アルミナホワイトなどがある。

また塩基性、酸性、分散、直接染料などの各種染料としては、ニグロシン、メチレンブルー、ローズベンガル、キノリンイエロー、ウルトラマリブルーなどがある。

これらの着色剤は、単独であるいは複数組合せて用いることができるが、芯粒子に含まれる合成

樹脂100重量部に対して、1~20重量部、より好ましくは2~10重量部使用することが望ましい。すなわち、20重量部より多いとトナーの定着性が低下し、一方、1重量部より少ないと所望の画像濃度が得られず、また透光性カラートナーとして用いる場合は、着色剤としては、以下に示すような、各種、各色の顔料、染料が使用可能である。

黄色顔料としては、C.I.10316(ナフトールエローS)、C.I.11710(ハンザエロー10G)、C.I.11660(ハンザエロー5G)、C.I.11670(ハンザエロー3G)、C.I.11680(ハンザエローG)、C.I.11730(ハンザエローGR)、C.I.11735(ハンザエローA)、C.I.11740(ハンザエローRN)、C.I.12710(ハンザエローR)、C.I.12720(ピグメントエローL)、C.I.21090(ベンジジンエロー)、C.I.21095(ベンジジンエローG)、C.I.21100(ベンジジンエローGR)、C.I.20040(パーマネントエローNCG)、C.I.21220(バルカンファストエロー5)、C.I.21135(バルカンファストエローR)などがある。

赤色系顔料としては、C.I.12055(スターリン1)、C.I.12075(パーマネントオレンジ)、C.I.12175(リソールファストオレンジ3GL)、C.I.12305(パーマネントオレンジGTR)、C.I.11725(ハンザエロー3R)、C.I.21185(バルカンファストオレンジGG)、C.I.21110(ベンジジンオレンジG)、C.I.12120(パーマネントレッド4R)、C.I.1270(バラレッド)、C.I.12085(ファイヤーレッド)、C.I.12315(ブリリアントファストスカーレット)、C.I.12310(パーマネントレッドF2R)、C.I.12335(パーマネントレッドF4R)、C.I.12440(パーマネントレッドFRL)、C.I.12460(パーマネントレッドFRL)、C.I.12420(パーマネントレッドF4RH)、C.I.12450(ライトファストレッドトナーB)、

樹脂および外殻層に含まれる合成樹脂100重量部に対して、1~20重量部、より好ましくは2~10重量部使用することが望ましい。すなわち、20重量部より多いとトナーの定着性が低下し、一方、1重量部より少ないと所望の画像濃度が得られず、また透光性カラートナーとして用いる場合は、着色剤としては、以下に示すような、各種、各色の顔料、染料が使用可能である。

青色顔料としては、C.I.74100(無金属フタロシアニンブルー)、C.I.74160(フタロシアニンブルー)、C.I.74180(ファーストスカイブルー)などがある。

これらの着色剤は、単独であるいは複数組合せて用いることができるが、トナー粒子中に含まれる樹脂100重量部に対して、1~10重量部、より好ましくは2~5重量部使用することが望ましい。すなわち、10重量部より多いとトナーの定着性および透光性が低下し、一方、1重量部より少ないと所望の画像濃度が得られない虞れがあるためである。

本発明のトナーには定着性向上のためにオフセット防止剤を併用してもよい。オフセット防止剤としては各種ワックス、特に低分子量ポリプロピレン、ポリエチレン、あるいは酸化型のポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン系ワック



スが好適に用いられる。さらにこれらワックスとしては数平均分子量 ( $M_n$ ) が1000-20000、軟化点 ( $T_m$ ) が80~150℃のものが好ましい。数平均分子量  $M_n$  が1000以下、あるいは軟化点  $T_m$  が80℃以下であると、合成樹脂被覆層における合成樹脂成分との均一な分散ができずに、トナー表面にワックスのみが溶出して、トナーの貯蔵あるいは現像時に好ましくない結果をもたらす恐れがあるばかりでなく、フィルミング等の感光体汚染を引き起こす恐れがある。また数平均分子量が20000を超える、あるいは  $T_m$  が150℃を超えると樹脂との相溶性が悪くなるばかりでなく、耐高温オフセット性等のワックスを含有させる効果が得られない。また、相溶性の面から極性を有する合成樹脂とともに用いる場合には極性を有するワックスが望ましい。

本発明のトナーには流動性向上のために、流動化剤を添加混合してもよい。流動化剤としてはシリカ、酸化アルミニウム、酸化チタン、シリカ・酸化アルミニウム混合物、シリカ・酸化チタン混

合物等を挙げることができる。これらの物質を、内添しても良い。

本発明のトナーは二成分系現像剤、一成分系現像剤(磁性および非磁性)いずれにも適用できる。二成分系現像剤として用いる場合には、キャリア粉、例えばフェライトキャリア、コーティングキャリア、鉄粉キャリア・複合荷電面を有するキャリア等公知のものを使用することができる。

本発明に係る静電荷像現像用トナーを作製するには前記本発明に係る荷電制御剤を熱可塑性樹脂及び着色剤としての顔料又は染料、必要に応じて磁性材料、その他の添加剤等をボールミルその他の混合機により十分混合してから加熱ロール、ニーダー等の熱混練機を用いて熔融、混和及び混練して樹脂類を互いに相溶せしめた中に顔料又は染料を分散又は溶解せしめ、冷却固化後粉碎及び分級して所望の平均粒径のトナーを得ることが出来る。

あるいは結着樹脂溶液中に材料を分散した後、噴霧乾燥することにより得る方法、あるいは、結

着樹脂を構成すべき単量体に所定材料を混合して懸濁液とした後に重合させてトナーを得る重合法トナー製造法、或いはコア材とシェル材から成るいわゆるマイクロカプセルトナーにおいてコア材或いはシェル材或いはその両方に含有させる方法等が応用出来る。

さらに表面層に荷電制御剤をファンデルワールス力および静電気力の作用により付着させた後、機械的衝撃力などにより固定化させる方法においても有効に利用できる。

これらの方法により作製されたトナーは、従来公知の手段で電子写真、静電記録及び静電印刷等における静電荷像を顕像化するための現像用には全て使用出来る。

#### [実施例1](トナーA)

成分	重量部
スチレン- $\alpha$ -ブチル	100
メタクリレート樹脂(軟化点132℃、 ガラス転移点60℃)	
カーボンブラック	8

(三菱化成社製:MA#8)

ビスコール 550P

5

(三洋化成工業社製)

上記材料をボールミルで充分混合した後、140℃に加熱した3本ロール上で混練した。混練物を放置冷却後、フェザーミルを用い粗粉碎し、さらにジェットミルで微粉碎した。その後風力分級し、平均粒径10 $\mu$ mの微粉末を得た。ここで得られた粒子を(i)とする。

さらに、ここで得られた微粒子100重量部に対し、帯電制御剤として化合物(3)を0.3重量部をヘンシェルミキサーに入れ、1500rpmの回転数で2分間混合攪拌し、着色剤含有樹脂粒子表面に化合物(3)の微小粒子をファンデルワールス力および静電的に付着させた。次に奈良機械ハイブリダイゼーションシステムNHS-1型を用い6000rpmで3分間処理を行い、着色剤含有樹脂粒子表面に化合物(3)を固着させ、トナーAを得た。

#### [実施例2](トナーB)

成 分	重量部
ポリエステル樹脂 (花王社製:タフトンNE-382)	100
ブリリアントカーミン6B (C115850)	3

化合物 (4) (白色、微粉末) 4  
上記材料をボールミルで充分混合した後、140℃に加熱した3本ロール上で混練した。混練物を放置冷却後、フェザーミルを用い粗粉碎し、さらにジェットミルで微粉碎した。その後風力分級し、平均粒径11 $\mu$ mの微粉末を得た。

この得られた微粉末をトナーBとする。

[実施例3](トナーC)

成 分	重量部
ポリエステル樹脂 (花王社製:NE-1110)	100
カーボンブラック (三菱化成工業社製:MA#8)	8
低分子量酸化型ポリプロピレン ビスコールTS-200(三洋化成工業社製)	3

ナーDを得た。

[実施例5](トナーE)

シード重量法により得られた単分散球状のステレンおよび $\alpha$ -ブチルメタクリレート共重合ポリマー(平均粒径6 $\mu$ m:ガラス転移温度54℃:軟化点128℃、ゲル化成分(トルエン不溶成分)15%含有)100重量部とカーボンブラック(三菱化成工業社製:MA#8)8重量部を10 $\phi$ ヘンシェルミキサーに入れ1500rpmの回転数で2分間混合攪拌しポリマー粒子の表面にカーボンブラックを付着させた。次に奈良機械ハイブリダイゼーションシステムNHS-1型を用い6,000rpmで3分間の処理を行い、カーボンブラックをポリマー粒子表面に固定化した。

さらに上記カーボンブラックを処理したポリマー粒子100重量部とMMA/iBMA(1:9)粒子MP-4951(綜研化学社製:平均粒径0.2 $\mu$ m:ガラス転移温度85℃)10重量部をハイブリダイゼーションシステムの処理条件として回転数8000rpmで5分間とする以外は上記と同

化合物 (26) (白色、微粉末) 5  
実施例2(トナーB)と同様の方法で平均粒径11 $\mu$ mの微粉末を得た。この得られた微粉末をトナーCとする。

[実施例4](トナーD)

成 分	重量部
ポリエステル樹脂 (花王社製:NE-382)	100
フタロシアニン顔料	3

実施例2と同様の方法で平均粒径8 $\mu$ mの着色剤含有樹脂粒子を得た。

さらに、ここで得られた微粒子100重量部に対し、帯電制御剤として化合物(10)を0.3重量部をヘンシェルミキサーに入れ、1,500rpmの回転数で2分間混合攪拌し、着色剤含有樹脂粒子表面に化合物(10)の微小粒子をファンデルワールスカおよび静電的に付着させた。次に奈良機械ハイブリダイゼーションシステムNHS-1型を用い6000rpmで3分間処理を行い、着色剤含有樹脂粒子表面に化合物(10)を固着させ、ト

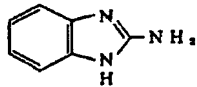
様の処理により樹脂コート層を設けた。さらにここで得られたポリマー粒子100重量部に対し、正の荷電制御剤化合物(1)(白色、微粉末)の微小粒子0.5重量部をカーボンブラック層を形成した上記と同様の処理を行うことにより、化合物(1)の微小粒子トナー表面に固着させ、平均粒径6.5 $\mu$ m、球形度132、変動係数8%のトナーEを得た。

[比較例1](トナーF)

実施例3(トナーC)において帯電制御剤として化合物(26)にかえ、ニグロシン系ポイントロンN-01(オリエント化学工業社製)5重量部に交換する以外は同様の方法で平均粒径11 $\mu$ mの微粒子を得た。この得られた微粒子をトナーFとする。

[比較例2](トナーG)

実施例3(トナーC)において帯電制御剤として化合物(26)に代え下記構造式:



をした2-アミノベンズイミダゾール化合物を5重量部に変えた以外は同様の方法で平均粒径11 $\mu$ mの粒子を得た。ここで得られた微粒子をトナーGとする。

## [実施例6] (トナーH)

成分	重量部
・熱可塑性スチレンアクリル樹脂	100
Mn: 4,200      Mw: 210,900	
Mz: 1,323,000      Mw/Mn: 50.2	
Mz/Mn: 315      Tg: 62℃	
軟化点: 115℃      酸価: 25.8	
・カーボンブラック	8
(三菱化成工業社製: MA # 8)	
・低分子量ポリプロピレン	4
(三洋化成工業社製: ビスコール605P)	
・化合物(3)	3

・線状ウレタン変性ポリエステル樹脂	100
Mn: 4,000      Mw: 35,400	
Mw/Mn: 8.9      Tg: 56℃	
酸価: 0.8	
・銅フタロシアニン	5
(大日精化工業社製)	
・低分子量ポリプロピレン	4
(三洋化成工業社製: ビスコール605P)	
・化合物(4)	3

実施例2 (トナーB) と同様の方法で平均粒径11 $\mu$ mの微粉末を得た。ここで得られた微粉末をトナーJとする。

## [比較例3]

実施例7において本発明における化合物の代わりにニグロシンベースEX (オリエント化学工業社製) 3重量部にかえる以外は同様の方法で平均粒径11 $\mu$ mの微粉末を得た。ここで得られた微粉末をトナー(K)とする。

## [比較例4]

実施例8において本発明における化合物の代わ

実施例2 (トナーB) と同様の方法で平均粒径11 $\mu$ mの微粉末を得た。ここで得られた微粉末をトナーHとする。

## [実施例7] (トナーI)

成分	重量部
・熱可塑性ポリエステル樹脂	100
Mn: 3,400      Mw: 213,400	
Mz: 1,183,200      Mw/Mn: 62.8	
Mz/Mn: 348      酸価: 16.7	
軟化点: 109℃      Tg: 64℃	
・レーキレドC	5
(大日精化工業社製)	
・低分子量酸化型ポリプロピレン	5
(三洋化成工業社製: ビスコールTS-200)	
・化合物(4)	3

実施例2 (トナーB) と同様の方法で平均粒径11 $\mu$ mの微粉末を得た。ここで得られた微粉末をトナーIとする。

## [実施例8] (トナーJ)

成分	重量部
・ポリエステル樹脂	100
Mn: 3,400      Mw: 213,400	
Mz: 1,183,200      Mw/Mn: 62.8	
Mz/Mn: 348      酸価: 16.7	
軟化点: 109℃      Tg: 64℃	
・酸化型低分子量ポリプロピレン	5
(ポリプロピレンの熱分解生成物	
160℃における粘度140 cps	
酸価5)	
・カーボンブラックMA # 8	8
(三菱化成工業社製)	

以上の材料を粒子(i)の調製と同様の方法で平均粒径10.2 $\mu$ mの粒子を得た。

さらに、ここで得られた微粒子100重量部に

対し、帯電制御剤として化合物(18)を0.3重量部をヘンシェルミキサーに入れ、1,500rpmの回転数で2分間混合撹拌し、着色剤含有樹脂粒子表面に化合物(18)の微小粒子をファンデルワールスカおよび静電的に付着させた。次に奈良機械ハイブリダイゼーションシステムNHS-1型を用い6000rpmで3分間処理を行い、着色剤含有樹脂粒子表面に化合物(18)を固着させ、トナーMを得た。

#### [比較例5]

実施例9において粒子表面に処理する帯電制御剤を化合物(18)に代えて、ニグロシン系染料ポイントロンN-01(オリエント化学工業社製)0.3重量部とする以外は同様の組成、方法により平均粒径10.3 $\mu$ mのトナーNを得た。

#### [実施例10]

実施例4と同様の平均粒径8 $\mu$ mの着色剤含有樹脂粒子100重量部とMMA/IBMA(1:9)粒子MP-4951(綜研科学社製;平均粒径0.2 $\mu$ m、ガラス転移点85℃)15重量部、さらに

軟化点:138℃

に変更する以外は同様の組成、製造方法により平均粒径がそれぞれ10.8 $\mu$ mおよび11.2 $\mu$ mであるトナーPおよびトナーQを得た。

#### [キャリアの製造]

トナーを後述する評価に供するため、以下のごとくバインダー型キャリアを製造した。

成 分	重量部
・ポリエステル樹脂 (花王社製:NE-1110)	100
・無機磁性粉 (戸田工業社製、EPT-1000)	500
・カーボンブラック (三菱化成社製、MA#8)	2

上記材料をヘンシェルミキサーにより充分混合、粉碎し、次いでシリンダ部180℃、シリンダヘッド部170℃に設定した押し出し混練機を用いて、熔融、混練した。混練物を冷却後ジェットミルで微粉碎したのち、分級機を用いて分級し、平均粒径55 $\mu$ mの磁性キャリアを得た。

本発明による化合物(9)1重量部を奈良機械O.M.ダイザーに入れ1200rpmの回転数で2分間混合撹拌した後、奈良機械ハイブリダイゼーションシステムNHS-1型を用い8000rpmの回転数で5分間処理を行い、帯電制御剤化合物(9)含有の樹脂コート層を設け、これをトナーOとする。

#### [実施例11および実施例12]

実施例6において使用する熱可塑性樹脂を、

実施例11においては、

熱可塑性スチレン・アクリル樹脂

Mn: 12,800      Mw: 178,900  
Mz: 957,600      Mw/Mn: 14.0  
Mz/Mn: 75      Tg: 62.3℃  
軟化点: 127℃

実施例12においては

熱可塑性スチレン・アクリル樹脂

Mn: 4,800      Mw: 374,400  
Mz: 3,321,600      Mw/Mn: 78  
Mz/Mn: 692      Tg: 66.2℃

[粒径測定] なお、トナーおよびキャリアの粒径測定は以下に行なった。

#### (1)キャリア粒径

キャリア粒径は、マイクロトラックモデル7995-10SRA(日機装社製を用い測定し、その平均粒径を求めた。

#### (2)トナー粒径

トナー平均粒径の測定は、コールタカウンタII(コールタカウンタ社製)を用い、100 $\mu$ mのアパチャーチューブで粒径別相対重量分布を測定することにより求めた。

#### 諸特性に対する評価の方法

このようにして得られた実施例1~12および比較例1~5のトナーA~Qに対して以下に述べるように諸特性の評価を行なった。なお、各トナー100重量部に対してコロイダルシリカR-972(日本アエロジル社製):0.1重量部で後処理を行い、諸特性に対する評価に用いた。

#### 帯電量(Q/M)および飛散量

ここで表面処理されたトナー2gと上記したキャ

リア28gと50ccのポリ瓶に入れ回転架台にのせて1200rpmで回転させたときのトナーの帯電量の立ち上がり調べるために、10分間攪拌後の帯電量を測定し、またその時の飛散量を調べた。また同様にトナーとキャリアをポリ瓶に入れ、35℃、相対湿度85%下に24時間保管後の帯電量および飛散量を測定し耐湿性も調べた。

飛散量測定は、デジタル粉塵計P5H2型(柴田化学社製)で測定した。前記粉塵計とマグネットロールとを10cm離れたところに設置し、このマグネットロールの上に現像剤2gをセットした後、マグネットを2000rpmで回転させたとき発塵するトナーの粒子を前記粉塵計が粉塵として読み取って、1分間のカウント数cpmで表示する。ここで得られた飛散量が300cpm以下を○、500cpm以下を△、500cpmより多い場合×として3段階の評価を行った。△ランク以上で実用上使用可能であるが○が望ましい。帯電量および飛散量の測定結果を表1に示す。

#### 画出し評価

域であり、×は実用上問題となる領域であることを意味する。

#### 3)透光性

実施例2、4および10においては、透光性テストも行った。

透光性はOHPシート上の定着画像をOHPプロジェクターにて投影した際の投影像における色の鮮やかさを目視により評価した。結果を表1に示した。表中○は色再現面で実用上使用可能領域を意味する。

#### 耐擦テスト

EP-470Z装置を35℃、85%(相対湿度)の高湿化に24時間保存した後、画像評価、帯電量および飛散量測定を行なった。

結果を表1に示した。表中の記号は上記各評価で説明したものと同一意味である。

#### 高速定着性

実施例6、7、9、11および12について以下のように高速定着性を評価した。

テフロン系の樹脂をコートした60μmの定着ロ

表1に示す所定のトナー及び上記キャリアをトナー/キャリア=7/93の割合で混合し、2成分系現像剤を調製した。この現像剤を用い、実施例1~12、比較例1~5に対し、EP-470Z(システムスピード18cm/sec;ミノルタカメラ社製)を用いて表1に示す各種画像評価を行った(ただし、実施例2、4および10に対してはEP-470Z(ミノルタカメラ社製)の定着器をオイル塗布方式に改良したものをを用いた)。

1)画像上のかぶり

前記した通り各種トナー及びキャリアの組み合わせにおいて、上記複写機を用いて画出しを行った。画像上のかぶりについては、白地画像上のトナーかぶりを評価し、ランク付けを行った。△ランク以上で実用上使用可能であるが、○以上が望ましい。

#### 2)耐刷テスト

B/W比8%のチャートを用い10万枚の耐刷テストを行い画像およびかぶりの評価を行った。結果を表1に示した。表中○は実用上使用可能領

ローラーとその下にLTVゴムローラーを圧力100kgをかけて圧接した定着器を45cm/secの速度でトナーを定着したときの高温オフセット、低温オフセットの発生温度および175℃で定着したときのID1.2およびID0.6の定着強度を求めた。

高温オフセットとは、熱ロールに接したトナーが熔融し軟化してローラーに付着したトナーが2回転目にコピー紙に転写する現象で、一方、低温オフセットとは熱ロールによりトナーが十分熔融せず表面のみ溶けたので、紙への定着がほとんどなく熱ロールに付着したトナーが2回転目に、コピー紙に転写する現象である。

IDとは、画像濃度をサクラ反射濃度計で図値である。

ID1.2で80%以上、ID0.6で70%以上の強度が必要である。また非オフセット幅は100℃以上が必要である。

定着強度はコピーした画像を砂ケシゴムの上に1kgの荷重をのせた特性の装置でこすってトナー画像を消す。このとき砂ケシゴムでこする前後

の反射温度の比を100分率で表した。

上記評価において

実用上使用可能領域にあるものを、○

使用できないものを ×

で表した。

(以下、余白)

表 1

	トナー No.	初期評価			耐湿性評価			耐刷時 評価(画像/かぶり)					透光性	高速 定着性	備考
		Q/M ( $\mu$ C/g)	飛散	画像/ かぶり	Q/M ( $\mu$ C/g)	飛散	画像/ かぶり	1000 枚	5000 枚	10000 枚	50000 枚	100000 枚			
実施例 1	A	+15	○	○	+15	○	○	○	○	○	○	○	-	-	
2	B	+13	○	○	+13	○	○	○	○	○	○	○	○	-	オイル塗布定着
3	C	+12	○	○	+12	○	○	○	○	○	○	○	-	-	
4	D	+16	○	○	+15	○	○	○	○	○	○	○	○	-	オイル塗布定着
5	E	+19	○	○	+18	○	○	○	○	○	○	○	-	-	
比較例 1	F	+7	△	△	+4	×	×	×	-	-	-	-	-	-	かぶりがひどい 為1000枚で耐刷 テストを中断し た。
比較例 2	G	+10	△	△	+4	×	×	△	△	×	-	-	-	-	耐刷1,000枚で かぶりがひどく テストを中断
実施例 6	H	+15	○	○	+15	○	○	○	○	○	○	○	-	○	
7	I	+13	○	○	+12	○	○	○	○	○	○	○	-	○	
8	J	+15	○	○	+15	○	○	○	○	○	○	○	-	-	
比較例 3	K	+9	△	△	+6	×	×	×	-	-	-	-	-	-	かぶりがひどい 為1000枚で耐刷 テストを中断し た。
比較例 4	L	+5	×	×	+3	×	×	-	-	-	-	-	-	-	初期かぶりがひ どいため、耐刷テ ストを行えなかつた

表 1 (続き)

	トナー No.	初期評価			耐湿性評価			耐刷時 評価(画像/かぶり)					透光性	高速 定着性	備考
		Q/M ( $\mu$ C/g)	飛散	画像/ かぶり	Q/M ( $\mu$ C/g)	飛散	画像/ かぶり	1000 枚	5000 枚	10000 枚	50000 枚	100000 枚			
実施例 9	M	+14	○	○	+14	○	○	○	○	○	○	○	-	○	-
比較例 5	N	+10	×	△	+7	×	×	×	-	-	-	-	-	-	耐刷1000枚時よりかぶり及び画像かすれ発生のため耐刷中止
実施例 10	O	+14	○	○	+13	○	○	○	○	○	○	○	○	-	オイル塗布定着
実施例 11	P	+13	○	○	+11	○	○	○	○	○	○	○	-	×	
実施例 12	Q	+12	○	○	+10	○	○	○	○	○	○	○	-	×	

発明の効果

本発明のイミダゾール亜鉛錯体を含むトナーは、安定かつ均一な帯電量を示し、また長時間連続的に使用してもトナー凝集あるいは画像上のカブリ、トナー飛散等が生じない。

本発明のイミダゾール亜鉛錯体の使用により、負帯電性の樹脂で構成されるトナーをも、上記効果を損なう事なく正帯電で使用する事ができる。

本発明によると、上記特性を維持し、かつ色再現性あるいは透光性に優れたカラートナーを得ることができる。

本発明のイミダゾール亜鉛錯体は高速現像用トナーにも適用できる。

特許出願人 ミノルタカメラ株式会社

代理人 弁理士 青山 篠 ほか1名

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第6部門第2区分

【発行日】平成8年(1996)2月2日

【公開番号】特開平2-87161

【公開日】平成2年(1990)3月28日

【年通号数】公開特許公報2-872

【出願番号】特願昭63-239428

【国際特許分類第6版】

G03G 9/097

9/08

9/087

【FI】

G03G 9/08 351 8305-2H

365 8305-2H

321 8305-2H

331 8305-2H

## 手続補正書

平成7年 / 月 / 日

特許庁長官 殿

## 1. 特許出願の表示

昭和63年特許願第239428号

## 2. 発明の名称

静電荷現像用トナー

## 3. 補正をする者

事件との関係 出願人

住所 大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪国際ビル

「平成6年7月20日住所変更済(一括)」

名称 (507) ミノルタ株式会社

「平成6年7月20日名称変更済(一括)」

代表者 金谷 幸

## 4. 補正の日付

自発補正

## 5. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」の欄

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

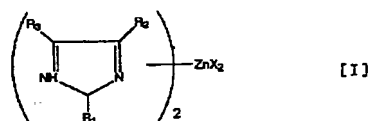
## 6. 補正の内容

(1) 明細書の特許請求の範囲を添付別紙のとおり補正する。

(2) 明細書の第5頁20行目~第6頁7行目に「本発明は、...静電荷現像用トナーに関する。」とあるのを下記のとおり補正する。

記

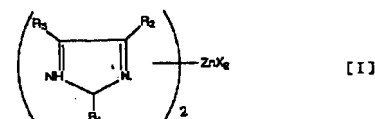
「本発明は、結着樹脂、着色剤、オフセット防止剤および下記一般式【I】:



【式中R1、R2およびR3は、水素原子、アルキル基、アラルキル基またはアリール基を表わし、それぞれ同一であっても異なってもよく、Xはハロゲン原子、水素基または1価のイオン残基を表わす。】

で表わされるイミダゾール亜鉛錯体を含有することを特徴とする静電荷現像用トナーに関する。

あるいは、本発明は数平均分子量(Mn)が1000~7000、重量平均分子量/数平均分子量(Mw/Mn)が40~70、2平均分子量/数平均分子量(Mz/Mn)が20~500である結着樹脂、着色剤および下記一般式【I】:

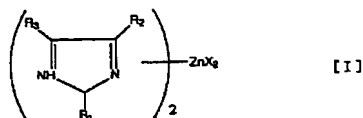




特願昭63-239428号手続補正書別紙

【式中R1、R2およびR3は、水素原子、アルキル基、アラルキル基またはアリール基を表わし、それぞれ同一であっても異なってもよく、Xはハロゲン原子、水酸基または1価のイオン残基を表わす。】  
で表わされるイミダゾール亜鉛錯体を含有することを特徴とする静電荷現像用トナーに関する。

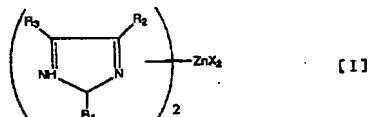
あるいはまた、本発明はガラス転移温度が55〜75℃、軟化点が80〜150℃であるポリエステル樹脂からなる結着樹脂、着色剤および下記一般式【I】：



【式中R1、R2およびR3は、水素原子、アルキル基、アラルキル基またはアリール基を表わし、それぞれ同一であっても異なってもよく、Xはハロゲン原子、水酸基または1価のイオン残基を表わす。】  
で表わされるイミダゾール亜鉛錯体を含有することを特徴とする静電荷現像用トナー。に関する。」

## 【請求項1】

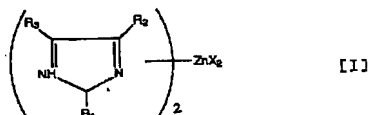
結着樹脂、着色剤、オフセット防止剤および下記一般式【I】：



【式中R1、R2およびR3は、水素原子、アルキル基、アラルキル基またはアリール基を表わし、それぞれ同一であっても異なってもよく、Xはハロゲン原子、水酸基または1価のイオン残基を表わす。】  
で表わされるイミダゾール亜鉛錯体を含有することを特徴とする静電荷現像用トナー。

## 【請求項2】

数平均分子量(Mn)が1000〜7000、重量平均分子量/数平均分子量(Mw/Mn)が40〜70、Z平均分子量/数平均分子量(Mz/Mn)が20〜500である結着樹脂、着色剤および下記一般式【I】：

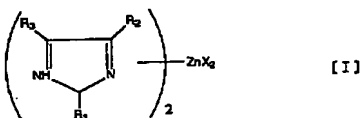


【式中R1、R2およびR3は、水素原子、アルキル基、アラルキル基または

アリール基を表わし、それぞれ同一であっても異なってもよく、Xはハロゲン原子、水酸基または1価のイオン残基を表わす。】  
で表わされるイミダゾール亜鉛錯体を含有することを特徴とする静電荷現像用トナー。

## 【請求項3】

ガラス転移温度が55〜75℃、軟化点が80〜150℃であるポリエステル樹脂からなる結着樹脂、着色剤および下記一般式【I】：



【式中R1、R2およびR3は、水素原子、アルキル基、アラルキル基またはアリール基を表わし、それぞれ同一であっても異なってもよく、Xはハロゲン原子、水酸基または1価のイオン残基を表わす。】  
で表わされるイミダゾール亜鉛錯体を含有することを特徴とする静電荷現像用トナー。」